

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 776 534

②1 N° d'enregistrement national : 98 03840

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : B 01 D 71/70, B 01 D 71/02, 69/12, 69/10, 67/00,  
B 65 D 81/24

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.03.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.10.99 Bulletin 99/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SEB SA Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SANCHEZ JOSE GREGORIO, DERA-  
TINI ANDRÉ et BERGERET NATHALIE.

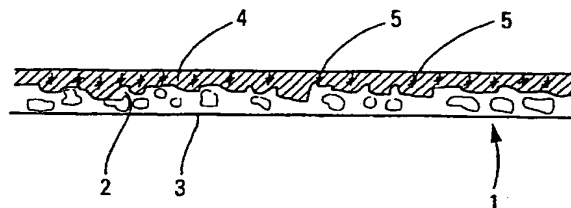
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NOVAMARK TECHNOLOGIES.

⑤4 MEMBRANE COMPOSITE, NOTAMMENT POUR UNE ENCEINTE DE CONSERVATION DES ALIMENTS.

⑤7 Une membrane composite (1) à perméabilité sélective, notamment pour réguler les transferts gazeux de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> comporte un support (2, 3), comprenant un polymère poreux hydrophobe (2), revêtu d'une couche de silicone non poreuse (4) renforcée par des particules minérales (5) adaptées à réguler les transferts de vapeur d'eau.

Utilisation notamment dans une enceinte de conservation de fruits et légumes.



FR 2 776 534 - A1



**«Membrane composite, notamment pour une  
enceinte de conservation des aliments»**

La présente invention concerne une membrane  
5 composite, notamment pour une enceinte de conservation  
des aliments, tels que des fruits ou des légumes.

Elle concerne également une telle enceinte de  
conservation et un procédé de fabrication de cette  
membrane.

10 Lorsque l'on désire améliorer la qualité de  
conservation d'un végétal, il est important de contrôler  
son intensité respiratoire afin de ralentir les  
phénomènes internes de maturation.

Ainsi, un végétal placé dans une atmosphère  
15 appauvrie en oxygène et / ou enrichie en gaz carbonique  
ralentit son métabolisme.

Cependant, de trop fortes concentrations en gaz  
carbonique et de trop faibles concentrations en oxygène  
peuvent entraîner un métabolisme fermentaire qui est  
20 susceptible de générer une altération de l'aspect et des  
propriétés organoleptiques du végétal.

Diverses membranes ont déjà été utilisées pour  
contrôler les échanges gazeux avec l'extérieur d'une  
enceinte contenant les végétaux.

25 Les caractéristiques d'une membrane en  
perméation gazeuse sont d'une part sa perméabilité,  
c'est-à-dire la quantité de gaz ayant traversé ladite  
membrane par unité de surface, par unité de temps et  
pour une dépression de 1 cm de mercure de part et  
30 d'autre de la membrane, et d'autre part, sa sélectivité,  
c'est-à-dire son aptitude à laisser diffuser  
préférentiellement un gaz plutôt que d'autres. La  
sélectivité d'une membrane dans la séparation d'un  
mélange de deux gaz peut être matérialisée par le  
35 quotient de la perméabilité de la membrane au premier  
gaz, sur la perméabilité de la membrane au second gaz.

On connaît ainsi des membranes à perméabilité sélective, telles que décrites dans le brevet français 1 567 996 qui comporte une ou plusieurs couches de silicone déposées sur une trame de tissus. Le film de silicone a une épaisseur comprise entre 50 et 150  $\mu\text{m}$  et peut être composé de polydiméthylsiloxane.

Une telle membrane permet de réguler les échanges gazeux, et notamment de contrôler les flux d'oxygène et de dioxyde de carbone.

Mais une telle membrane ne permet pas de réguler les transferts de vapeur d'eau d'une manière adéquate pour la conservation optimale des végétaux.

De même, le brevet français 2 082 095 concerne la réalisation et l'utilisation en perméation d'une membrane en polymère de vinyltriorganosilane. Cette membrane comporte une couche dense d'épaisseur inférieure à 10  $\mu\text{m}$  et une couche poreuse à pores ouverts d'épaisseur pouvant atteindre 500  $\mu\text{m}$ . Le volume des pores représente 20 à 80% du volume total de la membrane.

Cependant, une telle membrane ne permet pas non plus de réguler les transferts de vapeur d'eau.

La présente invention a pour but de résoudre le problème précité et de proposer une membrane composite qui soit en outre de fabrication et manipulation aisées.

La membrane composite visée par l'invention possède une perméabilité sélective, notamment pour réguler les transferts gazeux de dioxyde de carbone et d'oxygène.

Selon l'invention, elle comporte un support, comprenant un polymère poreux hydrophobe, revêtu d'une couche de silicone non poreuse renforcée par des particules minérales adaptées à réguler le transfert de vapeur d'eau.

Ainsi, grâce à la présence de particules minérales dans la couche de silicone fonctionnant en perméation gazeuse, le transfert de vapeur d'eau peut

être régulé efficacement par la membrane composite conforme à l'invention, afin de préserver une atmosphère humide pour la conservation des végétaux.

5 Les particules minérales ont également pour rôle d'augmenter la viscosité de la solution de silicone et de limiter ainsi son infiltration dans le support poreux.

10 L'utilisation en outre d'un support poreux hydrophobe permet l'adhésion et l'accrochage de la solution de silicone renforcée par des particules minérales.

Ce support permet en outre de fabriquer une membrane ayant une couche de silicone renforcée extrêmement fine.

15 De préférence, les particules minérales sont constituées de particules de silice de combustion, commercialisées sous la marque Aérosil<sup>®</sup>.

20 Le support a, de manière avantageuse, une épaisseur moyenne de 200  $\mu\text{m}$ , la couche de silicone ayant une épaisseur inférieure à 50  $\mu\text{m}$ .

Le support poreux permet d'apporter une tenue mécanique à la membrane et de pouvoir réaliser une couche fine de silicone.

25 Aussi, la membrane composite peut être facilement manipulée car elle présente une bonne souplesse et peut supporter les contraintes mécaniques auxquelles elle sera soumise lors de son utilisation.

30 Selon une version préférée de l'invention, le support est constitué d'une trame recouverte d'une couche de polymère poreux hydrophobe ayant des pores de petites tailles, inférieures à 200 nm, une porosité de préférence égale ou supérieure à 30% du volume du support poreux, et une faible distribution en tailles des pores.

35 De telles caractéristiques de porosité du support permettent d'obtenir une couche de silicone

homogène, d'épaisseur contrôlée et qui recouvre parfaitement les pores de la surface du support tout en conservant des flux gazeux les plus élevés possibles à travers la membrane composite.

5 Selon un autre aspect de l'invention, une enceinte pour conserver les aliments, tels que des fruits ou des légumes, forme réceptacle pour les aliments et comporte un couvercle adapté à fermer de manière étanche aux gaz le réceptacle.

10 Selon l'invention, cette enceinte comprend sur une ou plusieurs faces, une ou plusieurs fenêtres recouvertes par une membrane conforme à l'invention.

L'enceinte ainsi conçue permet de conserver, en atmosphère modifiée, les légumes ou les fruits, dans une  
15 ambiance appauvrie en oxygène, enrichie en gaz carbonique et relativement riche en vapeur d'eau.

Selon un troisième aspect de l'invention, un procédé pour fabriquer une telle membrane composite comporte les étapes suivantes :

- 20 - Mélange d'une ou plusieurs solutions de silicone sans solvant avec des particules minérales ;  
- Dépose du mélange précédent sur un support poreux hydrophobe ; et  
- Réticulation thermique de la solution de  
25 silicone.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après :

- 30 - la figure 1 est une vue en coupe schématique d'une membrane composite conforme à l'invention ;  
- la figure 2 est une vue de face d'une enceinte de conservation conforme à l'invention ; et  
- les figures 3 à 6 sont des courbes illustrant l'évolution de la teneur en oxygène et en gaz carbonique  
35 dans une enceinte de conservation renfermant des fruits,

en fonction du temps et de la superficie de membrane utilisée.

En référence à la figure 1, on va décrire tout d'abord la membrane composite conforme à l'invention.

5 La membrane composite 1 comporte un support 2, comprenant un polymère poreux hydrophobe, revêtu d'une couche de silicone non poreuse 4 renforcée par des particules minérales 5 adaptées à réguler les transferts de vapeur d'eau.

10 Ces particules minérales 5 sont de dimension nanométrique.

On utilise de préférence des particules de silice de combustion pour charger le silicone.

15 La proportion massique de ces particules minérales 5 dans la couche de silicone non poreuse 4 est inférieure à 5%, et de préférence sensiblement égale à 1%.

20 Des particules de silice non poreuse de la marque Aérosil<sup>®</sup>, à grande surface spécifique sont particulièrement bien adaptées à cette membrane composite.

La couche de silicone non poreuse est de préférence un polydialkylsiloxane utilisé sans solvant.

25 On obtient ainsi une couche dense 4 de silicone renforcée par des particules de silice 5, exempte de micropores et que les gaz traversent par perméation, c'est-à-dire dissolution sur une face, diffusion vers l'autre face et enfin désorption.

30 La membrane composite comprend ainsi une couche dense 4 en silicone non poreuse dont l'épaisseur est inférieure à 20  $\mu\text{m}$  et une couche de support poreuse 2 dont l'épaisseur de préférence égale à 200  $\mu\text{m}$ .

35 La couche dense peut pénétrer plus ou moins à l'intérieur des pores du support. Ainsi, on obtient une couche superficielle constituée uniquement de silicone renforcé, une zone intermédiaire correspondant à

l'infiltration de la solution de silicone renforcée dans les pores de la couche superficielle du support, puis la structure du support. L'épaisseur d'infiltration dépend de la solution de silicone et notamment de sa viscosité, du taux de charges et du type de support utilisé.

De préférence, ce support est constitué d'une trame 3 recouverte d'une couche de polymère poreuse hydrophobe 2 ayant des pores de petites tailles, inférieures à 200 nm, une porosité de préférence égale ou supérieure à 30% du volume du support poreux 2, et une faible distribution en tailles des pores.

La couche poreuse à pores ouverts ainsi obtenue ne présente aucune perméabilité sélective vis-à-vis des gaz, ces derniers traversant cette couche par simple cheminement au travers des pores.

Aussi, l'épaisseur de la couche poreuse ne modifie-t-elle pas sensiblement les caractéristiques de perméation gazeuse, mais elle confère de bonnes propriétés mécaniques à la membrane.

Par contre, la taille des pores, ainsi que la porosité du support ont une grande importance vis-à-vis de la qualité de la membrane. Il est important d'avoir d'une part des tailles de pores inférieures à 200 nm, d'autre part une distribution en taille très réduite. Enfin, il est nécessaire d'avoir une très forte porosité. Par exemple, il est possible d'utiliser un support de type polyacrylonitrile avec des pores de l'ordre de 30 nm et une porosité d'environ 30%.

On obtient ainsi une membrane composite qui permet de réguler les transferts de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) et d'oxygène ( $\text{O}_2$ ), tout en maintenant un taux de vapeur d'eau propice à la conservation des végétaux.

Le procédé de fabrication d'une telle membrane comporte les étapes suivantes :

- Mélange d'une ou plusieurs solutions de silicone sans solvant avec des particules minérales ;

- Dépose du mélange précédent sur un support poreux hydrophobe ; et

- Réticulation de la solution par élévation de la température.

5 Les exemples suivants illustrent ainsi le procédé de fabrication et la membrane composite obtenue.

**1<sup>ère</sup> étape : Préparation de la solution de silicone renforcée.**

10

**Exemple 1**

On utilise une solution à deux composants (de préférence une solution 7702 Syl Off<sup>®</sup> Coating de la société Dow Corning) et des particules de silice de combustion (de préférence Aérosil<sup>®</sup> 380 de la société Degussa) :

15 - Une solution renfermant des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) avec des fonctions réactives vinyls, un catalyseur tel qu'un complexe de platine, et un inhibiteur (solution A) ;

- Une solution renfermant des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) avec des fonctions réactives de type hydrures (solution B) ; et

- Des particules d'Aérosil<sup>®</sup> 380.

25 La préparation de la solution comporte les étapes suivantes :

- Mélange de la solution A avec les particules d'Aérosil<sup>®</sup> 380 (100 parts de la solution A et 1 part de particules) et obtention de solution A<sub>r</sub> ;

30 - Passage dans un bain à ultrasons de la solution A<sub>r</sub> ;

- Mélange de solution A<sub>r</sub> avec la solution B et obtention de la solution A<sub>r</sub>B.

35 - Passage dans un bain aux ultrasons de la solution A<sub>r</sub>B.



Exemple 2

On utilise une solution de silicone à trois composants (de préférence solution 12303 de la gamme Silcolease<sup>®</sup> de la société Rhône Poulenc) et des  
5 particules de silice de combustion (de préférence Aérosil<sup>®</sup> 380 de la société Degussa) :

- Une solution renfermant des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) avec des fonctions réactives vinyls (solution A) ;

10 - Une solution renfermant des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) avec des fonctions réactives de type hydrures (solution B) ;

- Une solution de complexe de platine dans des polyéthylvinylsiloxanes (solution C) ; et

15 - Des particules d'Aérosil<sup>®</sup> 380.

La préparation de la solution comporte les étapes suivantes :

- Mélange de la solution A avec les particules d'Aérosil<sup>®</sup> 380 utilisée : (100 parts de la solution A pour 1 part de particules d'Aérosil<sup>®</sup>) et obtention de la solution A<sub>r</sub> ;

- Passage dans un bain à ultrasons de la solution A<sub>r</sub> ;

25 - Mélange de la solution A<sub>r</sub> avec la solution B (formulation en masse utilisée : 100 parts de A pour 3 parts de B) et obtention de la solution A<sub>r</sub>B ;

- Mélange de la solution A<sub>r</sub>B avec la solution C (formulation en masse utilisée 100 parts de A pour 4,5 parts de C) et obtention de la solution A<sub>r</sub>BC ; et

30 - Passage dans un bain à ultrasons de la solution A<sub>r</sub>BC.

Le mélange par ultrasons permet d'obtenir une solution finale homogène.

35 2<sup>ème</sup> étape : dépose de la solution finale sur le support poreux.

Pour réaliser le dépôt, on utilise par exemple comme support poreux une membrane en polyétherimide (PEI). Le dépôt peut être réalisé à titre d'exemple par étalement de la solution finale sur le support poreux à l'aide d'un applicateur utilisant une tige filetée calibrée (de préférence un filetage de 0,16 mm) dont on contrôle la vitesse d'avancement comprise entre 10 et 20 mm/s. La solution de silicone encore à l'état liquide est déposée devant la tige et cette dernière se déplace sur la surface du support qui est fixe. On obtient ainsi un dépôt humide de la solution à base de silicone ayant une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$ .

**3<sup>ème</sup> étape :** réticulation thermique de la solution de silicone renforcée.

Une fois le dépôt réalisé, la solution de silicone renforcée se trouve encore à l'état liquide et pour obtenir un matériau solide on procède à la réticulation du silicone par l'intermédiaire d'une élévation de la température. Ce phénomène de réticulation se traduit par une réaction de polyaddition entre les fonctions vinyls et les fonctions hydrures. Il y a formation de ponts entre les chaînes de PDMS et on obtient ainsi un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide à température ambiante.

A titre d'exemple, on utilise une température de 95°C pendant 45 minutes.

On obtient ainsi un dépôt de silicone ayant une épaisseur apparente inférieure à 20  $\mu\text{m}$ .

Des mesures de perméance avec la membrane fabriquée selon le procédé décrit ci-dessus, dans l'exemple 1, ont donné les résultats suivants.

La perméance peut être définie comme un coefficient de perméabilité.

$P = P_e \times e,$   
avec  $P_e$  : perméance

P : perméabilité

e : épaisseur de la couche dense de la membrane

Les performances obtenues à 25°C sont les suivantes :

Perméance ( $10^{-6} \cdot \text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )				Sélectivité		
N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>R</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
13,3	27,8	138,5	52,3	10,4	4,8	2,0

5

avec H<sub>R</sub> : mesure de la perméance dans le cas où le milieu amont est constitué par 80% d'humidité.

On va décrire à présent l'utilisation de cette membrane composite dans une enceinte de conservation des végétaux et les essais effectués sur différents aliments.

10

L'enceinte 10 telle qu'illustrée à la figure 2 forme réceptacle 11 pour les aliments 6 et comporte un couvercle 12 adapté à fermer de manière étanche aux gaz le réceptacle 11

15

L'enceinte comprend dans cet exemple sur une face frontale deux fenêtres 13 recouvertes d'une membrane composite 1 conforme à l'invention.

20

Chaque fenêtre 13 est équipée d'un volet mobile 14, généralement monté en coulissement sur la paroi de l'enceinte 10.

Ce volet 14 est adapté à obturer au moins partiellement la fenêtre 13.

25

Dans l'exemple illustré, l'un des volets est entièrement ouvert, de sorte que la superficie apparente de la membrane 1 est maximale pour autoriser les échanges gazeux entre l'intérieur de l'enceinte 10 et l'extérieur.

30

L'autre volet est partiellement fermé, de manière à diminuer la surface d'échange.

En utilisation, lorsque des végétaux sont placés dans l'enceinte 10, ceux-ci consomment l'oxygène

disponible et rejettent du gaz carbonique. Cette modification de l'atmosphère interne crée une différence de pression partielle des différents gaz entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte. Ce phénomène constitue la force motrice des échanges gazeux, par l'apparition d'une diffusion à travers la membrane. L'oxygène tend à rentrer et le gaz carbonique tend à sortir. On a donc un système dynamique qui peut se stabiliser autour d'un équilibre gazeux qui dépend de la nature de la membrane composite et de sa surface.

Les volets d'obturation 14 permettent ainsi de réguler la surface d'échange gazeux au travers de la membrane composite.

Des graduations ou repères pourraient être prévus sur les parois de l'enceinte 10, le long des fenêtres 13, afin d'indiquer la position que doit occuper chaque volet en fonction de la nature, la qualité ou l'intensité respiratoire des végétaux entreposés dans la boîte.

Des essais de conservation ont été réalisés avec les membranes décrites ci-dessus.

#### **Exemple 1 : essais de conservation de poires**

Les résultats obtenus lors d'essais de conservation de poires sont illustrés sur les figures 3 et 4.

L'enceinte est constituée d'une boîte plastique d'un volume de 5 l, avec une fenêtre unique équipée de la membrane fabriquée selon l'exemple 1. La fenêtre a été aménagée dans le couvercle de la boîte.

Pour comparaison de différents modes de conservation, les essais ont porté sur :

- une boîte hermétique, dépourvue de membrane,
- une boîte sans couvercle, dans laquelle les fruits sont au contact de l'air ambiant, donc d'une

atmosphère de composition « normale » (approximativement 20.9% d'oxygène et 0.5% de gaz carbonique),

5 - trois boîtes, incluant une membrane, avec des surfaces de filtration différentes : 5cm<sup>2</sup>, 20cm<sup>2</sup> et 93.5cm<sup>2</sup>.

Toutes ces boîtes ont été conservées à une température comprise entre 18 et 24°C.

- Une boîte sans couvercle placée dans un réfrigérateur domestique.

10 Les boîtes étaient remplies par environ 2 kg de poires pas très mûres au départ de l'essai.

Les graphes des figures 3 et 4 présentent, à titre d'exemple, les teneurs en gaz carbonique et oxygène relevées dans l'atmosphère entourant les fruits,  
15 durant 1 semaine de conservation :

Les poires stockées sans couvercle, soumises à une atmosphère dite normale, sont considérées comme système de conservation de référence pour l'essai.

20 Elles atteignent un état idéal pour la consommation (du point de vue du goût, de la texture,...) au 3<sup>ème</sup> jour et deviennent impropres à la consommation, car trop mûres, dans les 7 jours.

Dans le cas des poires stockées dans l'enceinte hermétique dépourvue de membrane, on constate dès le 1<sup>er</sup>  
25 jour de conservation, que la teneur en oxygène est nettement inférieure à celle d'une atmosphère normale, et que la teneur en gaz carbonique est, à l'inverse, nettement plus élevée que celle d'une atmosphère normale.

30 Les poires stockées dans ces conditions amorcent des processus de fermentation, ce qui les rend impropres à la consommation dans les 4 jours de conservation.

Les poires stockées avec les membranes restent consommables et gardent un aspect frais durant les 7  
35 jours de l'essai.

On observe des stades de maturation des fruits plus ou moins avancés, selon les surfaces de membrane filtrantes mais les poires n'atteignent jamais le degré de maturation avancé des fruits soumis à l'atmosphère normale.

En effet, la composition de l'atmosphère entourant les fruits dans les boîtes avec membrane évolue, selon la taille de ces membranes, entre deux extrêmes correspondant aux conditions de l'atmosphère normale permettant un mûrissement plus rapide et aux teneurs dans la boîte hermétique aboutissant rapidement à des conditions asphyxiantes pour les fruits.

En revanche, les fruits placés au réfrigérateur ne sont toujours pas mûrs après 7 jours.

On a en outre ouvert les boîtes après 72 heures, de sorte que les fruits dans les boîtes avec membrane sont soumis à une atmosphère normale pendant cette ouverture.

Après fermeture des boîtes, la respiration des fruits permet d'installer à nouveau, dans les boîtes avec membrane une atmosphère appauvrie en oxygène et enrichie en gaz carbonique, ralentissant à des degrés divers le métabolisme des fruits stockés, selon l'équilibre gazeux atteint dans l'enceinte.

### Exemple 2 : essais de conservation de kiwis

Une autre série d'essais concerne des kiwis, conservés dans les conditions et avec les systèmes décrits dans l'exemple 1 ci-dessus.

Les boîtes de conservation contiennent environ 1.5 kg de kiwis, dont le mûrissement est déjà assez avancé au départ de l'essai.

Les graphes des figures 5 et 6 montrent l'évolution des teneurs en oxygène et en gaz carbonique durant 14 jours d'essais de conservation.

Dans la boîte sans couvercle, où les kiwis sont soumis à une atmosphère normale, les fruits sont très mûrs après 6 jours de conservation : notamment chair très molle et goût caractéristique d'un fruit vieilli.

5        Au 10<sup>ème</sup> jour, les fruits sont impropres à la conservation car trop mûrs.

10       Les fruits stockés dans la boîte hermétique dépourvue de membrane ne sont plus consommables dans les 6 premiers jours car un métabolisme fermentaire est amorcé par des conditions asphyxiantes de l'atmosphère.

En effet, on observe dès le 1<sup>er</sup> jour une diminution conséquente de la teneur en oxygène et un taux de gaz carbonique supérieur à celui des autres systèmes de conservation.

15       Les fruits contenus dans les boîtes avec les membranes de taille variée évoluent plus lentement. Les teneurs en oxygène et gaz carbonique atteignent des valeurs d'équilibre situées entre les courbes de la boîte sans couvercle et de la boîte sans membrane.

20       Après 6 jours, les fruits conservés dans la boîte avec 93.5 cm<sup>2</sup> de membrane sont plus mûrs que les fruits des autres boîtes à membrane.

Après 10 jours, seuls les fruits conservés avec 20 cm<sup>2</sup> de membrane sont encore fermes et d'un bon goût.

25       Après 14 jours de conservation, seuls les fruits stockés dans la boîte avec 20 cm<sup>2</sup> de membrane sont encore consommables. Tous les fruits conservés avec les autres systèmes ne sont plus consommables (chair très molle, goût passé très mauvais,....).

30       Après chaque ouverture des boîtes, la composition de l'atmosphère entourant les fruits se modifie pour instaurer à nouveau un état gazeux d'équilibre propre à chaque ensemble enceinte / fruits.

35       Bien entendu, de nombreuses modifications peuvent être apportées aux exemples décrits ci-dessus sans sortir du cadre de l'invention.

Ainsi, l'enceinte illustrée à la figure 2 peut également comporter des fenêtres sur le couvercle 12 et non sur les parois du réceptacle 11.



### REVENDICATIONS

1. Membrane composite à perméabilité sélective, notamment pour réguler les transferts gazeux de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'oxygène (O<sub>2</sub>), caractérisée en ce qu'elle comporte un support (2, 3), comprenant un polymère poreux hydrophobe (2), revêtu d'une couche de silicone non poreuse (4) renforcée par des particules minérales (5) adaptées à réguler les transferts de vapeur d'eau.

2. Membrane conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que les particules minérales (5) sont constituées de particules de silice de combustion.

3. Membrane conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que lesdites particules minérales (5) sont de dimension nanométrique.

4. Membrane conforme à l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la proportion massique des particules minérales (5) dans la couche de silicone non poreuse (4) est inférieure à 5%, et de préférence sensiblement égale à 1%.

5. Membrane conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la silicone non poreuse (4) est de préférence un polydialkylsiloxane.

6. Membrane conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que, la couche de silicone (4) a une épaisseur inférieure à 50 µm.

7. Membrane conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le support est constitué d'une trame (3) recouverte d'une couche de polymère poreux hydrophobe (2) ayant des pores de petites tailles, inférieures à 200 nm, une porosité de préférence égale ou supérieure à 30% du volume du support poreux, et une faible distribution en tailles des pores.

8. Enceinte pour conserver des aliments, tels que des fruits ou des légumes, formant réceptacle (11) pour les aliments (6) et comportant un couvercle (12) adapté à fermer de manière étanche aux gaz, le réceptacle (11), caractérisée en ce que ladite enceinte (10) comprend sur une ou plusieurs faces, une ou plusieurs fenêtres (13) recouverte par une membrane (1) conforme à l'une des revendications 1 à 7.

9. Enceinte conforme à la revendication 8, caractérisée en ce que ladite fenêtre (13) comporte un volet mobile (14) adapté à obturer au moins partiellement ladite fenêtre (13).

10. Procédé pour fabriquer une membrane composite conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par les étapes suivantes :

- Mélange d'une ou plusieurs solutions de silicone avec des particules minérales ;
- Dépose du mélange précédent sur un support poreux hydrophobe ; et
- Réticulation thermique de ladite solution.

1/3

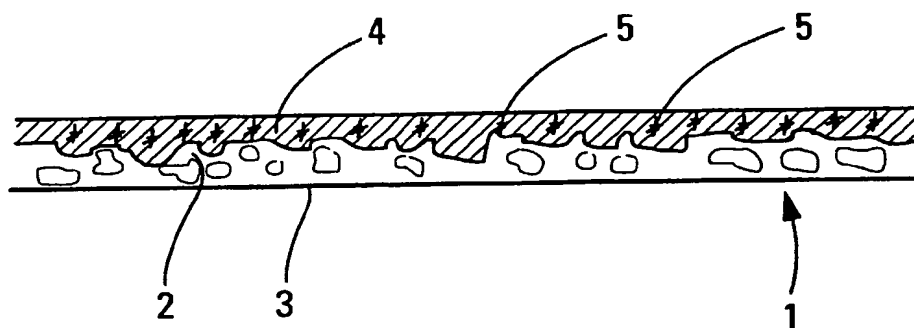


Fig. 1

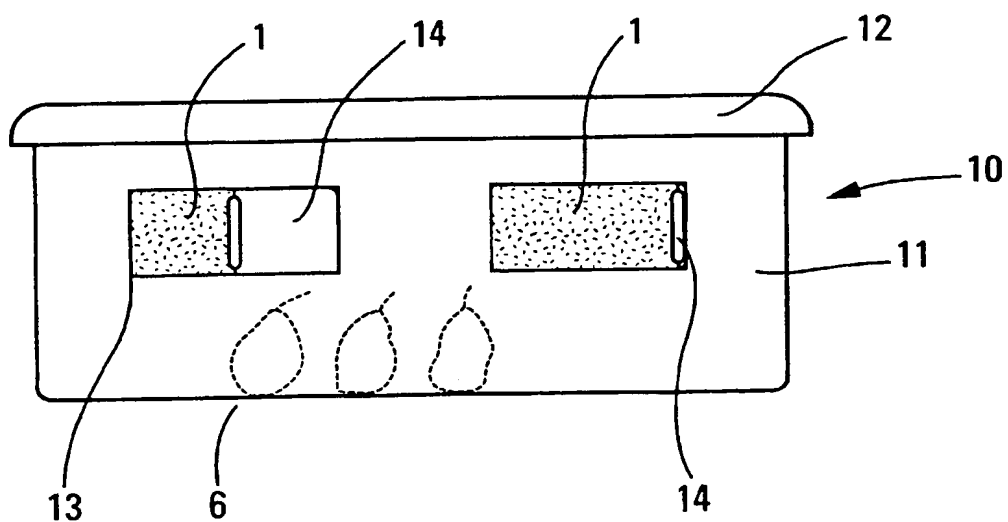


Fig. 2

2/3

*Evolution des teneurs en oxygène - Poires*

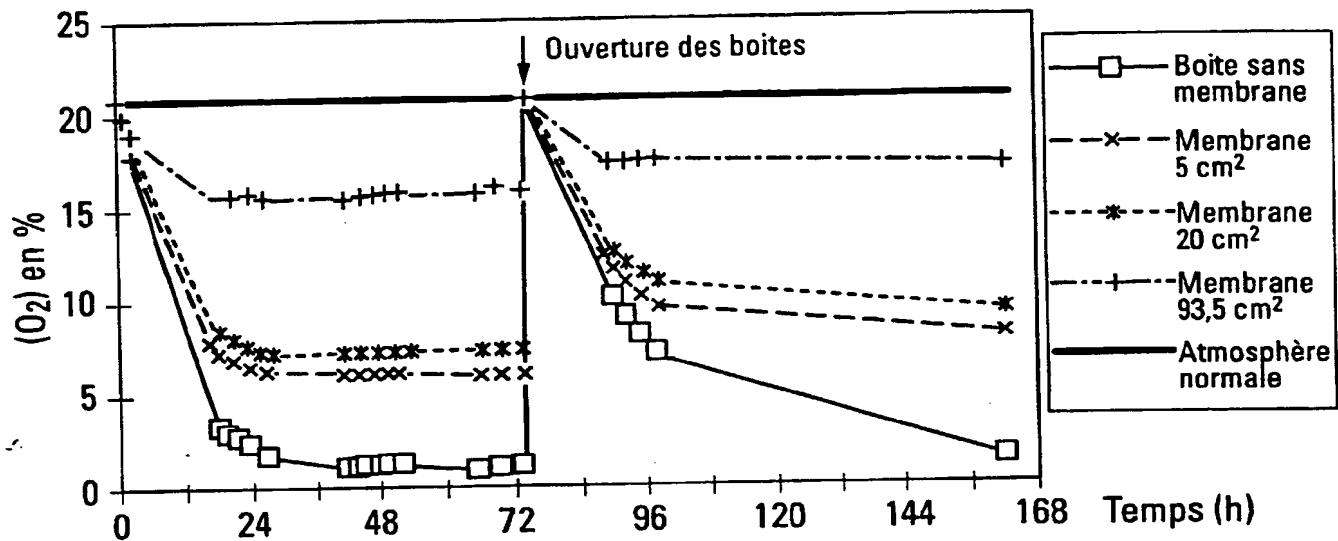


Fig. 3

*Evolution des teneurs en gaz carbonique - Poires*

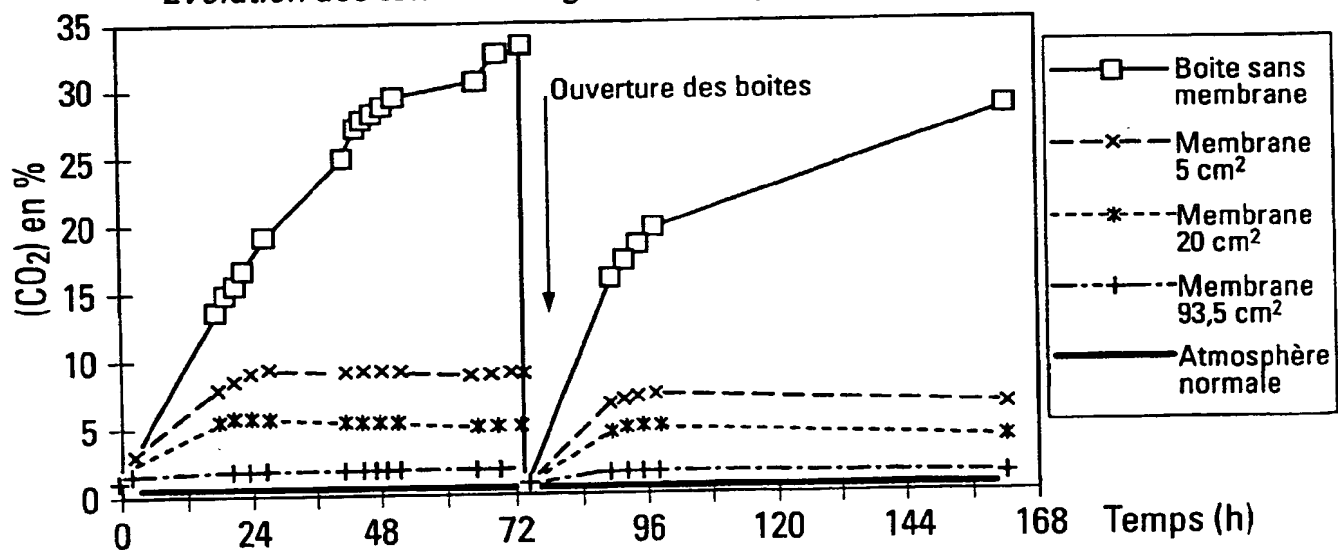


Fig. 4

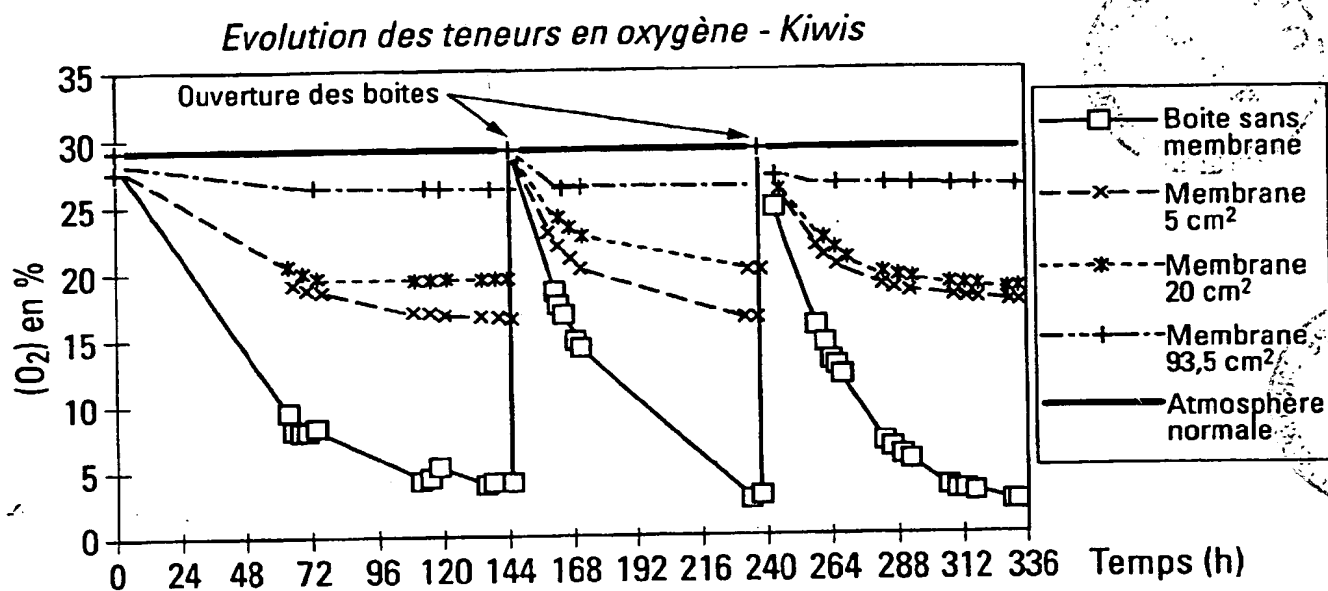


Fig. 5

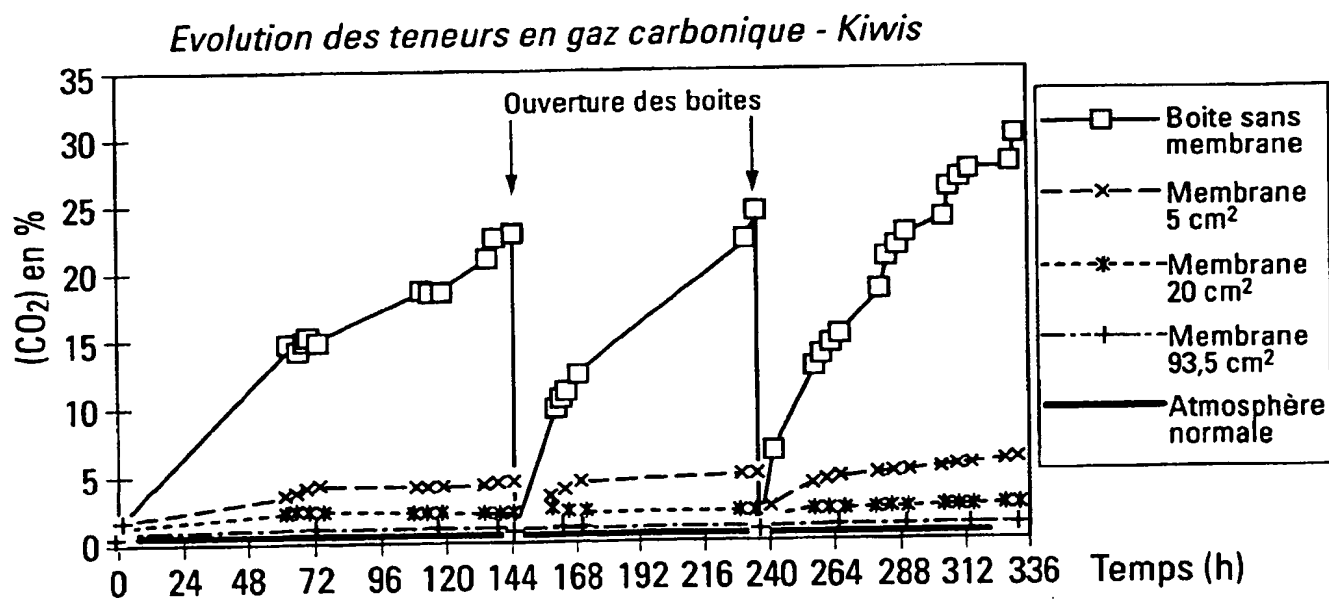


Fig. 6

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2776534

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 557225  
FR 9803840

**DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y	PATENT 92 02580 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 20 février 1992 * revendications 1,4,6,12,13 *	1,2,5,10
Y	WO 95 07949 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 23 mars 1995 * revendications 1,5,10 *	1,2,5,10
	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 030, 20 janvier 1993 & JP 04 252160 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 8 septembre 1992 * abrégé *	5,8
A,D	DE 16 11 971 A (RHONE-POULENC S.A.) 4 février 1971 * revendications *	8,9
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)		
A23L B65D B01D A23B		

1

Date d'achèvement de la recherche

13 novembre 1998

Examineur

Cordero Alvarez, M

**CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES**

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
- E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
- D : cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons
- & : membre de la même famille, document correspondant